



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C09C 1/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/07791</p> <p>(43) 国際公開日 1998年2月26日 (26.02.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02894</p> <p>(22) 国際出願日 1997年8月20日 (20.08.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/222783 1996年8月23日 (23.08.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日鉄鉱業株式会社(NITTETSU MINING CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目3番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(71) 出願人; および</p> <p>(72) 発明者 中塚勝人(NAKATSUKA, Katsuto)(JP/JP) 〒982-02 宮城県仙台市太白区茂庭台四丁目3番5-1403号 Miyagi, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 新子貴史(ATARASHI, Takafumi)(JP/JP) 〒190-01 東京都西多摩郡日の出町大字平井字欠下2番1号 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, NO, SG, US, ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: ADDITIVE PIGMENT POWDER</p> <p>(54)発明の名称 加法性顔料粉体</p> <div data-bbox="565 1165 1104 1596"> </div> <p>(57) Abstract An additive pigment powder which has a box-shaped spectral distribution and has a high reflection factor in the region of each of the three primary colors of light. Three kinds of pigments have the three primary colors of light (red, green and blue), and, when these three color pigments are mixed, the pigments are characteristically mixed by additive mixing.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約

箱型のスペクトル分布を有する加法性顔料を提供することにある。また、光の3原色の各々のそれぞれ領域で高い反射率をもつ顔料粉体であり、3種類の顔料がそれぞれ光の3原色（レッド、グリーン、ブルー）の色を有する顔料であり、これら3色の顔料を混合した際に、それぞれの顔料が加法混色されることを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	タンザニア
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ			TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボワール	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		

明 細 書

加法性顔料粉体

技術分野

本発明は、顔料粉体に関するものであり、詳しくは、表面に多層膜を有するカラー磁性トナーやカラー磁性インキ等の原料となる再帰反射顔料や耐候性の顔料等として使用できる顔料粉体に関するものである。

背景技術

従来印刷インク用又は複写用色材用の顔料や染色用の染料は、いずれも減法性の色材であり、混色すると暗い色となる。いままで、加法性顔料は提示されていない。加法性顔料とは、光を当てることにより顔料が虚の光源のように作用し、混色すると白色光が得られるような顔料である。

光の加法性はR（レッド）、G（グリーン）、B（ブルー）のRGBの3原色を基本として、それらの混合比で色を出している。

これらの3原色を混色すると白色光が得られることは知られている。

光の加法性の代表であるテレビジョンのブラウン管は、同様の混色を行って色の表現をしている。

しかし、こういった光の3原色を組合わせて、発色できる加法性顔料は未だ実現できていない。

理想的な白色光は、波長380nmから780nmまでのスペクトルの強度の分布が同じ高さのもの、言い換えればいわば箱型の分布をしているものである。自然光は、かなり箱型分布の白色光に近い。

また、理想的な赤色光は、波長580nmから680nmまでのスペクトルの分布が箱型の分布を、理想的な緑色光は、波長480nmから580nmまでのスペクトルの分布が箱型の分布を、青紫色光は、波長380nmから480nmまでのスペクトルの分布が箱型の分布をしている光である。しかしながら、従来現実的には、前記した箱型分布を有する顔料や染料は得られず、従って、従来の

色材からなるフィルターを通過した人工的な光のスペクトルの分布は山型のスペクトル分布をもち、3原色のスペクトルの裾は重なりがあり、またピークが見られる。印刷物、写真陽画、写真陰画の3原色のスペクトルも同様である（図4参照）。

また、赤色光と緑色光の重畳によって黄色、緑色光と青紫色光の重畳によってシアン色光、青紫色光と赤色光重畳によってマゼンタ色光となる。

本発明者らは、先に金属アルコキシドを溶解した溶液中に粉体を分散し、粉体の存在下に金属アルコキシドを加水分解して粉体の表面に緻密で連続した金属酸化物膜を形成する方法を研究し、この技術を用いて、金属や金属酸化物からなる粉体の表面に重層の金属酸化物被覆膜を設ける方法、同粉体の表面に例えば、0.01～0.2 μm の厚みのシリカ膜を、その上に0.01～0.2 μm の厚みのチタニア膜を設ける方法で重層金属酸化物膜被覆粉体を得る方法（特開平6-238604号公報）や、粉体の表面に金属膜と金属酸化物膜を交互に被覆する方法、例えば粉体の表面に0.01～0.02 μm の厚みの金属銀の被覆膜を設け、その上に0.04～0.6 μm の厚みのチタニア膜を設ける方法で金属膜と金属酸化物膜を被覆した粉体を得る方法（特開平7-90310号公報）などを開発した。

前記特許公報に記載した技術により、粉体の上に金属酸化物膜相互あるいは金属膜と金属酸化物膜を形成する際に、屈折率の異なる膜を隣り合わせることで、例えば屈折率の高い膜と屈折率の低い膜を交互に積層させることによって、特定の波長、すなわち屈折率の高い被覆膜の屈折率とその厚みの積によって定まる波長にピークを有する粉体を得ることができた。

上記において説明した方法の場合、屈折率の高い膜と屈折率の低い膜の両者の屈折率の差が非常に大きい場合には、屈折率の高い膜の上に屈折率の低い膜を被覆させることによって、反射率の高い顔料が得られることが考えられ、その反射率をより高めると、加法性顔料に近い特性の顔料を作るとは予想されるが、実際には得られた顔料はスペクトルの分布が箱型の分布にはならなかった。

特に、粉体が黒い基材の場合には、高屈折率被覆膜と低屈折率被覆膜の交互被覆法では、単色のピーク幅の狭い反射波形の反射光は得られるが、そのスペクト

ルの分布を箱型分布にすることは難しい。

透明な基材の場合には、特定の波長の光を透過するようにし、その透過波長部分以外の波長の光を反射させて粉体を再帰的に着色していたが、その場合にもその反射率を高いものとするのは容易ではないため、そのスペクトルの分布を箱型分布にすることは難しい。

従って、本発明の目的は、箱型のスペクトル分布を有する加法性顔料を提供することにある。また、本発明の別の目的は、光の３原色のそれぞれの領域で高い反射率を有し、箱型のスペクトル分布を有する加法性顔料を提供することにある。

本発明の目的は、下記の本発明の顔料粉末によって達成される。

(１) ３種類の顔料がそれぞれ光の３原色(レッド、グリーン、ブルー)の色を有する顔料粉体であり、これら３色の顔料粉体を混合した際に、それぞれの顔料粉体が加法混色されることを特徴とする加法性顔料粉体。

(２) 光の３原色の顔料粒子が、それぞれ各色に応じた可視光の波長域のみを選択的に強く反射し、またこれら３原色の顔料粒子を適当な比率で混合することにより、所望の鮮やかな中間色を発色できることを特徴とする前記(１)に記載の加法性顔料粉体。

(３) 光の３原色のうち波長３８０nmから５００nmのスペクトル領域に、光の反射率が８０％以上のピークを有し、ピーク波長から両端に３０～５０nmの光の反射率が８０％以上の反射域を有するブルーの色の加法性顔料粉体。

(４) 光の３原色のうち波長５００nmから５７５nmスペクトル領域の光の反射率が８０％以上のピークを有し、ピーク波長から両端に３０～５０nmの光の反射率が８０％以上の反射域を有するグリーンの色の加法性顔料粉体。

(５) 光の３原色のうち波長５７５nmから７５０nmスペクトル領域の光の反射率が８０％以上のピークを有し、ピーク波長から両端に３０～５０nmの光の反射率が８０％以上の反射域を有するレッドの色の加法性顔料粉体。

(６) 基体粒子の表面に多層膜を被覆された顔料であり、それぞれの隣り合う膜及び基体粒子の物質、並びにそれらの屈折率が異なっており、多層膜相互の膜の間の反射波あるいは透過波の干渉作用により発色していることを特徴とする前記

(１)～(５)のいずれか１項に記載の加法性顔料粉体。

本発明の前記顔料粉体は、以下の製造方法によって製造される。

(7) 前記顔料粉体を構成する多層膜被覆粉体は、基体粒子の表面に被覆層を多層に被覆してなり、前記多層に被覆する被覆層の中の少なくとも1層は、金属化合物を被覆して被覆膜を形成することを特徴とする多層膜被覆顔料粉体の製造方法。

(8) 前記顔料粉体を構成する多層膜被覆粉体は、基体粒子の表面に被膜層を多層に被覆してなり、前記多層に被覆する被覆層の中の少なくとも1層は、金属を被覆して被覆膜を形成することを特徴とする多層膜被覆顔料粉体の製造方法。

本発明の加法性である顔料粉体の基体粒子としては、黒い基材、あるいは白色基材または透明な基材を用いることができる。しかし、反射光による鮮やかな色の加法性顔料を得るには黒い基材を基体粒子とすることが好ましい。白色基材を基体粒子として使用する場合は、着色スペクトル以外のスペクトル成分を吸収させるような被覆膜の構成とし、それ以外のスペクトル成分を核で反射させることが好ましい。

本発明の顔料粉末を作成するために必要な被覆膜の構成の設計には、従来公知の粉体（基体粒子）の上に被覆層を構成する方法、すなわち特開平6-238604号公報や特開平7-90310号公報に記載の方法では不十分で、単に高屈折率の膜と低屈折率の膜の交互層ではなく、被覆膜の膜厚とその屈折率を調整し、膜厚と屈折率を調整された被覆膜を組み合わせることで特定波長域に箱型のスペクトル分布を有するように被覆膜の構成の設計を行う必要がある。

その際、必要な被覆膜の屈折率の範囲は広い範囲で、これまでの金属膜や金属酸化物膜の屈折率の範囲では設計に不十分である。すなわち、これまでの金属膜や金属酸化物膜の屈折率の範囲では、波長380nmから780nmまでのスペクトル範囲にわたって箱型の分布をもつ色を実現する加法性顔料を作成するために必要な被覆膜の屈折率と0.2以上の差があり、この差は被覆膜の膜厚の調整では調整できないからである。このための被覆膜の製作の詳細については後に詳しく説明する。

図1に、本発明の加法性の顔料の1例の断面図を示す。1は核となる粉体粒子であり、2は屈折率 n_1 の被覆膜（第1、3層）、3は屈折率 n_2 の被覆膜（第

2、4層)である。

本発明の顔料粉体は、①光の3原色のうち波長400nmから500nmのスペクトル領域に、光の反射率が80%以上のピークを有し、ピーク波長から両端に30～50nmの光の反射率が80%以上の反射域を有するブルーの色の顔料粉体、②光の3原色のうち波長500nmから575nmスペクトル領域の光の反射率が80%以上のピークを有し、ピーク波長から両端に30～50nmの光の反射率が80%以上の反射域を有するグリーンの色の顔料粉体、③光の3原色のうち波長575nmから750nmスペクトル領域の光の反射率が80%以上のピークを有し、ピーク波長から両端に30～50nmの光の反射率が80%以上の反射域を有するレッドの色の顔料粉体の3種類で構成されることが好ましい。このような顔料粉体からなるものを用いたものは、極めて明るい白色顔料となる。

しかしながら、例えばブルーの色の顔料粉体の場合についていっても、1種類の顔料でその波長領域の全体にわたって同じように高い強度をもつようにすることは困難であって、そのような場合には、同色系の複数の顔料を製作し、それらを混合しても良い。すなわち、例えばブルーの色の顔料粉体群では、波長380nmから420nm、波長420nmから450nmおよび波長450nmから490nmにわたってピークを有する3種の分布をもつブルー色の顔料で構成する方法である(図3参照)。

前記粉体の表面上に形成する金属酸化物膜および金属膜を複数層設けるに当たっては、前記各膜の層の厚さを調整することにより特別の機能を与えることができる。例えば、物体の表面に屈折率の異なる被覆膜を交互に被覆した場合、各被覆層の屈折率 n と層の厚み d の積が次の式(1)の関係を満たすようにすることにより特定の波長(λ)の入射光を反射または吸収する。

式(1)において、 m の値が奇数である関係の時は反射し、偶数である関係の時は吸収する。

この作用を利用して、金属酸化物膜および金属膜を複数層設けた粉体を用い、可視光域に特有の反射あるいは吸収波長幅を有する色材を提供する。

$$n \cdot d = m \lambda / 4 \quad (1)$$

(ここで m は自然数、 λ はピーク波長、 d は膜厚、なお n は膜の複素屈折

率であり、次の式(2)で表される。

$$n_i = n + i \kappa \quad (2)$$

n は膜の実屈折率、 κ は膜の減衰係数、 i は複素数である。]

粉体の表面上に被覆膜を被覆する順序は、基体粒子の屈折率が高い時は、好ましくは第1層には屈折率の低い層とし順次屈折率の高い層を被覆する。基体粒子の屈折率が低い時は、好ましくは第1層には屈折率の高い層とし順次屈折率の低い層を被覆する。ただし、後者の場合には入射光の各層界面における反射の条件について十分配慮することが必要である。

粉体の表面上に被覆する金属酸化物膜および金属膜の膜の厚みは、被覆膜の層の屈折率 n と層の厚み d の積である光学膜厚の変化を分光光度計等で反射波形として測定し、制御する。反射波形が最終的に必要な波形になるよう、好ましくは箱型のスペクトル分布を形成するように各層の膜厚を設計する。

図3に示すように、多層膜を構成する各単位被覆膜の反射波形をずらせることによって箱型のスペクトル分布を形成することができる。ただし、実際の粉体の場合、粉体の粒径、形状、基体粒子との界面および各被覆膜相互の界面で生じる位相ずれ、屈折率の波長依存性によるピーク移動などを考慮して設計する必要がある。なお、参考までに、図4に市販3色分解フィルターの分光曲線の1例を示す。

球状粉体の場合には、粉体に入射し、反射された光が複雑に干渉を起こす。これらの干渉波形は被覆膜の数が少ない場合には平板の場合とほぼ同じである。しかし、被覆膜の数が増えると、多層膜内部での干渉が複雑になる。このような多層膜被覆の場合もフレネル干渉に基づいて反射分光曲線をコンピュータシミュレーションで予め膜厚構成を最適化できるように設計することが可能である。

前記したように、多層膜を構成する各単位被覆膜のピーク位置の調整は、各被覆膜の膜厚によって調整することができ、各被覆膜の膜厚の調整は、被覆膜形成時の原料の濃度や反応条件の調整によって行う。このようにして箱型のスペクトル分布を形成するように各層の膜厚を設計する。

本発明において、前記本発明の多層膜被覆粉体の核になる粉体は、無機性物質からなる粉体の他有機性物質からなる粉体も使用できる。前記本発明の無機性物

質からなる粉体を構成する無機性物質としては鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム等の金属、鉄・ニッケルや鉄・コバルト合金等の金属合金、鉄・ニッケル合金窒化物や鉄・ニッケル・コバルト合金窒化物、また金属酸化物としては例えば鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素等の他カルシウム、マグネシウム、バリウム等の酸化物あるいはこれらの複合酸化物、粘土類、ガラス類等が挙げられる。

本発明においては、その目的の一つがカラー磁性トナーやカラー磁性インクのような磁性を有する粉体を製造することであり、その場合本発明の多層膜被覆粉体の核になる粉体としては強磁性体を使用することが好ましい。強磁性体としては鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム等の透磁率の大きい金属でもよいが、フェライト、 γ -酸化鉄のような強磁性酸化物や強磁性合金も使用される。

本発明においては、また前記本発明の有機性物質からなる粉体を使用できる。本発明の有機性物質からなる粉体を構成する有機性物質としては、天然および合成の高分子化合物が挙げられる。合成の高分子化合物としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリルエステル、ポリメタアクリルエステル、これらを構成するモノマーと他のモノマーとの共重合物が挙げられる。また、天然高分子化合物としては、でんぶん、アガロース、セルロース、ゼラチンなどが挙げられる。その他、アセチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の半合成の高分子化合物も使用できる。前記有機高分子化合物の粉体は不均一な形状の粉体でも良いが、懸濁重合法やシード重合法を用いて形成される、あるいは溶液分散法等で形成される球形の粉体であることが好ましい。

前記粉体の粒径は特に制限されるものではないが、 $0.01\mu\text{m}$ から数mmの範囲のものが好ましい。特に $0.01\mu\text{m}$ から 0.1mm の範囲のものが好ましい。

本発明においては、被覆膜を構成する金属酸化物としては、例えば、鉄、ニッケル、クロム、チタン、亜鉛、アルミニウム、カドミウム、ジルコニウム、ケイ素等の他カルシウム、マグネシウム、バリウム等の酸化物が挙げられる。しかし本発明の顔料を製作するために粉体の表面に付与しようとする性質に応じてそれに適するものが選択される。金属酸化物の膜厚は各層とも $0.03\sim 20\mu\text{m}$

の厚みとする。2層以上設けるためには、核となる粉体の表面に第1の金属酸化物膜を形成した後、その上に第2の被覆膜を第1のものと同種あるいは異種の金属酸化物膜として設ける。また第2の被覆膜は金属膜でも良く、必要により樹脂層としても良い。第2層以上も同様である。

すでに前記したように、本発明においては従来公知の特開平6-238604号公報や特開平7-90310号公報に記載の方法で設けることができる金属膜や金属酸化膜の屈折率の範囲では設計に不十分である。すなわち、これまでの金属膜や金属酸化膜の屈折率の範囲では、波長380nmから780nmまでのスペクトル範囲にわたって箱型の分布をもつ色を実現する加法性顔料を作成するために必要な被覆膜の屈折率と0.2以上の差があり、この差は被覆膜の膜厚の調整では調整できないからである。このため高屈折率膜には金属硫化物、金属テルル化物、金属セレン化物等の金属カルコゲナイドを用いる。また低屈折率膜には磷酸塩あるいはハロゲン化物、特にフッ化物を用いる。また金属の炭酸塩も使用できる。このようにしてさらに屈折率の選択肢が増える。

本発明において基体粒子の表面に金属酸化物皮膜を析出させる方法は、特開平6-228604号公報や特開平7-90310号公報に記載されている方法がある。この方法は金属のアルコキシドの溶液（有機溶剤または有機溶剤と水の混合溶剤であることが多い。）中に、基体粒子の粉体を分散し、粉体を分散させた溶液に水または弱いアルカリ性水溶液を添加して金属アルコキシドを加水分解することにより、前記粉体の表面上にその金属の水酸化物皮膜あるいは酸化物皮膜を生成させる方法である。この方法はゾルーゲル法と呼ばれ、微細で均一でかつ緻密な組成の酸化物が形成される。

本発明において基体粒子の表面に金属酸化物皮膜を析出させる別の方法は、金属塩の水溶液中に基体粒子を浸漬し、中和や加熱の方法によって基体粒子のまわりに金属水酸化物皮膜あるいは金属酸化物皮膜を析出させる方法である。この方法により前記ゾルーゲル法で得られるより広い屈折率の範囲に選択肢が増える。ただし、この方法では基体粒子の表面が変質する、あるいは、変質する懸念があるので、第1層の金属膜あるいは金属酸化物膜を形成する場合は注意が必要である。

また、得られた金属被覆膜あるいは金属酸化物被覆膜を有する粉体は、乾燥した後高温の熱処理をすることにより、より安定した金属被覆膜あるいは金属酸化物被覆粉体とすることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の加法性顔料粉体の1例の断面を示す図であり、符号1は顔料粉体、符号2は屈折率 n_1 の被覆膜、符号3は屈折率 n_2 の被覆膜を表す。図2は本発明の再帰顔料の理想分光曲線の図であり、Rは赤色、Gは緑色、Bは青紫色の分光曲線である。図3は本発明の青紫顔料の分光曲線の1例を示す図である。図4は、市販3色分解フィルターの分光曲線の1例を示す図である。図5は、本発明の実施例1～3において得られた各顔料の分光曲線を示す図である。図6、本発明の実施例4～6において得られた各顔料の分光曲線を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

粉体の表面に金属酸化物膜を複数層有する多層膜被覆粉体を製造する例を以下に実施例を示して説明する。しかし本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。

実施例1（光の原色1：ブルー）

（第1層チタニア膜）

球状ガラス粉（平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）100gに対し、チタンエトキシド37.5gをエタノール247.8g中に分散し、容器とともに 25°C に保持し、攪拌しながら、この溶液にあらかじめ脱イオン水37.5gとエタノール118gと混合した溶液を1時間で滴下し、さらにその後6時間反応させた。

反応終了後、十分のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を 180°C で8時間施した後、回転式チューブ炉で 500°C で熱処理30分を行った。

結果、チタニアコートガラス粉Bを得た。

（第2層シリカ膜）

チタニアコートガラス粉B100gに対し、エタノール79.3gを加え分散し、

これにシリコンエトキシド 30 g およびアンモニア水 (29%) 36 g と水 40 g を添加し、攪拌しながら 6 時間反応させた。反応終了後、十分のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を 180 °C で 8 時間施した後、回転式チューブ炉で 500 °C で熱処理 30 分を行った。

上記チタニアおよびシリカ膜被覆を、表 1-1 及び表 1-2 に示すように条件を変えながら被膜を交互に繰り返し、熱処理を施し、チタニア膜 6 層シリカ膜 5 層の計 11 膜を形成した。

得られた粉体の反射ピークは 450 nm で 92 % となり、分光曲線は図 5 の B のようになった。

また、コンピュータ計算により求められ得た各層の屈折率と膜厚は表 1-3 のようになった。

表1-1 ブルー粉体の原料組成比 (チタニア層)

	粉体(g)	エタノール(g)	TEOT(g)	滴下溶液	
				エタノール(g)	脱イオン水(g)
第1層	100	2478	37.5	118	37.5
第3層	100	2478	38.5	118	38.5
第5層	100	2478	39.6	118	39.6
第7層	100	2478	40.6	118	40.6
第9層	100	2478	41.7	118	41.7
第11層	100	2478	42.7	118	42.7

表1-2 ブルー粉体の原料組成比 (シリカ層)

	粉体(g)	エタノール(g)	TEOT(g)	滴下溶液	
				アモニア水(g)	脱イオン水(g)
第2層	100	793	30	36	40
第4層	100	793	30	37	40
第6層	100	793	30	38	40
第8層	100	793	30	39	40
第10層	100	793	30	40	40

表1-3 ブルー粉体の各層膜厚および屈折率

	膜厚(nm)	屈折率		膜厚(nm)	屈折率
第1層	50.1	2.1	第7層	52.2	2.1
第2層	73.6	1.45	第8層	76.6	1.45
第3層	51.0	2.1	第9層	52.9	2.1
第4層	74.6	1.45	第10層	77.6	1.45
第5層	51.8	2.1	第11層	53.6	2.1
第6層	75.6	1.45			

実施例2 (光の原色2: グリーン)

(第1層チタニア膜)

球状ガラス粉(平均粒径 $2\mu\text{m}$) 100gに対し、チタンエトキシド45.8

gをエタノール2478g中に分散し、容器とともに25℃に保持し、攪拌しながら、この溶液にあらかじめ脱イオン水45.8gとエタノール118gと混合した溶液を1時間で滴下し、さらにその後6時間反応させた。

反応終了後、十分のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を180℃で8時間施した後、回転式チューブ炉で500℃で熱処理30分を行った。

その結果、チタニアコートガラス粉Gを得た。

(第2層シリカ膜)

チタニアコートガラス粉Gに対し、エタノール793gを加え分散し、これにシリコンエトキシド30gおよびアンモニア水(29%)45.2gと水40gを添加し、攪拌しながら6時間反応させた。反応終了後、十分のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を180℃で8時間施した後、回転式チューブ炉で500℃で熱処理を30分を行った。

上記チタニアおよびシリカ膜被覆を、表2-1及び表2-2に示すように条件を変えながら被膜を交互に繰り返し、熱処理を施し、チタニア膜6層シリカ膜5層の計11膜を形成した。

得られた粉体の反射ピークは580nmで92%となり、分光曲線は図5のGのようになった。

また、コンピュータ計算により求められ得た各層の屈折率と膜厚は表2-3のようになった。

表2-1 グリーン粉体の原料組成比(チタニア層)

	粉体(g)	イタノール(g)	TEOT(g)	滴下溶液	
				イタノール(g)	脱イオン水(g)
第1層	100	2478	45.8	118	45.8
第3層	100	2478	47.3	118	47.3
第5層	100	2478	48.8	118	48.8
第7層	100	2478	50.4	118	50.4
第9層	100	2478	52.1	118	52.1
第11層	100	2478	53.8	118	53.8

表2-2 グリーン粉体の原料組成比(シリカ層)

	粉体(g)	イタノール(g)	TEOT(g)	滴下溶液	
				アモニア水(g)	脱イオン水(g)
第2層	100	793	30	45.2	40
第4層	100	793	30	46.8	40
第6層	100	793	30	48.3	40
第8層	100	793	30	50.0	40
第10層	100	793	30	50.9	40

表2-3 グリーン粉体の各層膜厚および屈折率

	膜厚(nm)	屈折率		膜厚(nm)	屈折率
第1層	61.9	2.1	第7層	64.7	2.1
第2層	89.6	1.45	第8層	94.1	1.45
第3層	62.8	2.1	第9層	65.4	2.1
第4層	91.1	1.45	第10層	95.7	1.45
第5層	63.8	2.1	第11層	66.1	2.1
第6層	92.6	1.45			

実施例3 (光の原色: レッド)

(第1層チタニア膜)

球状ガラス粉(平均粒径 $2\mu\text{m}$) 100gに対し、チタンエトキシド54.2

gをエタノール2478g中に分散し、容器とともに25℃に保持し、攪拌しながら、この溶液にあらかじめ脱イオン水54.2gとエタノール118gと混合した溶液を1時間で滴下し、さらにその後6時間反応させた。

反応終了後、十分のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を180℃で8時間施した後、回転式チューブ炉で500℃で熱処理30分を行った。

結果、チタニアコートガラス粉Rを得た。

(第2層シリカ膜)

チタニアコートガラス粉R100gに対し、エタノール793gを加え分散し、これにシリコンエトキシド30gおよびアンモニア水(29%)64.4gと水40gを添加し、攪拌しながら6時間反応させた。反応終了後、十分のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を180℃で8時間施した後、回転式チューブ炉で500℃で熱処理を30分を行った。

上記チタニアおよびシリカ膜被覆を、表3-1及び表3-2に示すように条件を変えながら被膜を交互に繰り返す、熱処理を施し、チタニア膜6層シリカ膜5層の計11膜を形成した。

得られた粉体の反射ピークは725nmで92%となり、分光曲線は図5のRのようになった。

また、コンピュータ計算により求められ得た各層の屈折率と膜厚は表3-3のようになった。

表3-1 レッド粉体の原料組成比(チタニア層)

	粉体(g)	エタノール(g)	TEOT(g)	滴下溶液	
				エタノール(g)	脱イオン水(g)
第1層	100	2478	45.8	118	45.8
第3層	100	2478	47.3	118	47.3
第5層	100	2478	48.8	118	48.8
第7層	100	2478	50.4	118	50.4
第9層	100	2478	52.1	118	52.1
第11層	100	2478	53.8	118	53.8

表3-2 レッド粉体の原料組成比(シリカ層)

	粉体(g)	エタノール(g)	TEOT(g)	滴下溶液	
				アモニア水(g)	脱イオン水(g)
第2層	100	793	30	64.4	40
第4層	100	793	30	65.5	40
第6層	100	793	30	66.6	40
第8層	100	793	30	67.7	40
第10層	100	793	30	68.8	40

表3-3 レッド粉体の各層膜厚および屈折率

	膜厚(nm)	屈折率		膜厚(nm)	屈折率
第1層	71.8	2.1	第7層	103.3	2.1
第2層	98.2	1.45	第8層	77.5	1.45
第3層	73.6	2.1	第9層	105.8	2.1
第4層	99.9	1.45	第10層	79.2	1.45
第5層	75.4	2.1	第11層	108.3	2.1
第6層	101.0	1.45			

実施例4(光の原色4:ブルー)

(第1層シリカ膜)

カーボニル金属鉄粉(平均粒径 $3\mu\text{m}$)100gを、エタノール793gを加

え分散し、これにシリコンエトキシド 30 g およびアンモニア水 (29%) 38 g と水 40 g を添加し、攪拌しながら 6 時間反応させた。反応終了後、十分のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を 180℃ で 8 時間施した後、回転式チューブ炉で 500℃ で熱処理を 2 時間行った。結果、シリカ被覆粉体 1 B を得た。

(第 2 層チタニア膜)

シリカ被覆粉体 1 B 40 g をチタンイソプロポキシド 16.8 g をエタノール 2478 g 中に分散し、容器とともに 25℃ に保持し、攪拌しながら、この溶液にあらかじめ脱イオン水 16.8 g とエタノール 118 g と混合した溶液を 1 時間で滴下し、さらにその後 6 時間反応させた。

反応終了後、十分のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を 180℃ で 8 時間施した後、回転式チューブ炉で 500℃ で熱処理 2 時間行った。

第 3 層以降は表 4-1 の条件及び表 4-2 の条件でシリカ、チタニア、シリカ、チタニアの順に製膜し、全部で 8 層製膜した。

第 8 層目を被覆した後の反射ピークは 470 nm に 90% であり、得られた粉体の分光曲線は図 6 の B のようになった。

また、コンピュータ計算により求められ得た各層の屈折率と膜厚は表 4-3 のようになった。

表4-1 ブルー粉体の原料組成比（シリカ層）

	粉体(g)	エタノール(g)	TEOT(g)	滴下溶液	
				アンモニア水(g)	脱イオン水
第1層	100	793	30	38.0	40
第3層	100	793	30	38.6	40
第5層	100	793	30	39.3	40
第7層	100	793	30	39.9	40

表4-2 ブルー粉体の原料組成比（チタニア層）

	粉体(g)	エタノール(g)	TEOT(g)	滴下溶液	
				エタノール(g)	脱イオン水
第2層	100	2478	16.8	118	16.8
第4層	100	2478	17.1	118	17.1
第6層	100	2478	17.4	118	17.4
第8層	100	2478	17.7	118	17.7

表4-3 ブルー粉体の各層膜厚および屈折率

	膜厚(nm)	屈折率		膜厚(nm)	屈折率
第1層	74.5	1.45	第5層	77.0	1.45
第2層	53.3	2.1	第6層	55.1	2.1
第3層	75.8	1.45	第7層	78.3	1.45
第4層	54.2	2.1	第8層	56.0	2.1

実施例5 （光の原色4：グリーン）

（第1層シリカ膜）

カーボニル金属鉄粉（平均粒径 $3\mu\text{m}$ ）100gを、エタノール793gを加え分散し、これにシリコンエトキシド30gおよびアンモニア水（29%）46

gと水40gを添加し、攪拌しながら6時間反応させた。反応終了後、十分のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を180℃で8時間施した後、回転式チューブ炉で500℃で熱処理を2時間行った。結果、シリカ被覆粉体1Gを得た。

(第2層チタニア膜)

シリカ被覆粉体1G40gをチタンイソプロポキシド19.3gをエタノール2478g中に分散し、容器とともに25℃に保持し、攪拌しながら、この溶液にあらかじめ脱イオン水19.3gとエタノール118gと混合した溶液を1時間で滴下し、さらにその後6時間反応させた。

反応終了後、十分のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を180℃で8時間施した後、回転式チューブ炉で500℃で熱処理2時間行った。

結果、シリカ・チタニア被覆鉄粉体1Gを得た。

第3層以降は表5-1の条件及び表5-2の条件でシリカ、チタニア、シリカ、チタニアの順に製膜し、全部で8層製膜した。

第8層目を被覆した後の反射ピークは540nmに90%であり、得られた粉体の分光曲線は図6のGのようになった。

また、コンピュータ計算により求められ得た各層の屈折率と膜厚は表5-3のようになった。

表5-1 グリーン粉体の原料組成比（シリカ層）

				滴下溶液	
	粉体(g)	エタノール(g)	TEOT(g)	アンモニア水(g)	脱イオン水(g)
第1層	100	793	30	46.0	40
第3層	100	793	30	46.8	40
第5層	100	793	30	47.6	40
第7層	100	793	30	48.4	40

表5-2 グリーン粉体の原料組成比（チタニア層）

				滴下溶液	
	粉体(g)	エタノール(g)	TEOT(g)	エタノール(g)	脱イオン水(g)
第2層	100	2478	19.3	118	19.3
第4層	100	2478	19.6	118	19.6
第6層	100	2478	20.0	118	20.0
第8層	100	2478	20.3	118	20.3

表5-3 グリーン粉体の各層膜厚および屈折率

	膜厚(nm)	屈折率		膜厚(nm)	屈折率
第1層	85.4	1.45	第5層	88.4	1.45
第2層	61.0	2.1	第6層	63.2	2.1
第3層	86.9	1.45	第7層	90.0	1.45
第4層	62.1	2.1	第8層	64.3	2.1

実施例6（光の原色4：レッド）

（第1層シリカ膜）

カーボニル金属鉄粉（平均粒径 $3\mu\text{m}$ ）100gを、エタノール793gを加え分散し、これにシリコンエトキシド30gおよびアンモニア水（29%）44gと水40gを添加し、攪拌しながら6時間反応させた。反応終了後、十分のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を180℃で8時間施した後、回転式チューブ炉で500℃で熱処理を2時間行った。結果、シリカ

被覆粉体 1 R を得た。

(第 2 層チタニア膜)

シリカ被覆粉体 1 R 40 g をチタンイソプロポキシド 26.0 g をエタノール 2478 g 中に分散し、容器とともに 25℃ に保持し、攪拌しながら、この溶液にあらかじめ脱イオン水 26.8 g とエタノール 118 g と混合した溶液を 1 時間で滴下し、さらにその後 6 時間反応させた。

反応終了後、十分のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を 180℃ で 8 時間施した後、回転式チューブ炉で 500℃ で熱処理を 2 時間行った。

結果、シリカ・チタニア被覆鉄粉体を得た。

第 3 層以降は表 6-1 の条件および表 6-2 の条件でシリカ、チタニア、シリカ、チタニアの順に製膜し、全部で 8 層製膜した。

第 8 層目を被覆した後の反射ピークは 610 nm に 90% であり、得られた粉体の分光曲線は図 6 の R のようになった。

また、コンピュータ計算により求められ得た各層の屈折率と膜厚は表 6-3 のようになった。

表6-1 レッド粉体の原料組成比（シリカ層）

				滴下溶液	
	粉体(g)	エタノール(g)	TEOT(g)	アンモニア水(g)	脱イオン水(g)
第1層	100	793	30	50.0	40
第3層	100	793	30	50.9	40
第5層	100	793	30	51.8	40
第7層	100	793	30	52.7	40

表6-2 レッド粉体の原料組成比（チタニア層）

				滴下溶液	
	粉体(g)	エタノール(g)	TEOT(g)	エタノール(g)	脱イオン水(g)
第2層	100	2478	21.8	118	21.8
第4層	100	2478	22.0	118	22.0
第6層	100	2478	22.6	118	22.6
第8層	100	2478	23.0	118	23.0

表6-3 レッド粉体の各層膜厚および屈折率

	膜厚(nm)	屈折率		膜厚(nm)	屈折率
第1層	96.5	1.45	第5層	99.9	1.45
第2層	61.0	2.1	第6層	63.2	2.1
第3層	98.2	1.45	第7層	101.7	1.45
第4層	62.1	2.1	第8層	64.3	2.1

産業上の利用可能性

本発明により、加法性の顔料として良質のものが得られ、その3原色の顔料粉体を混合することにより白色度の高い明るい顔料粉体を得ることができる。

また、個々に、グリーンの色の顔料、ブルーの色の顔料あるいはレッドの色の顔料として加法性の顔料である良質の顔料を得ることができる。

さらに、これらの顔料粉体の製造に際して、多層被覆膜の各層の材質と厚さを設計することにより所望の色の波長領域に一樣な高さの光度をもつ（箱型の）顔

1 粉末を得ることができるので、所望の色を有し、かつ明るい顔料粉体を得ることができる。

本発明により、耐光性のあるカラー磁性トナー粉体およびそれを製造する技術が提供できる。

ガラスビーズに干渉多層被覆を施せば、他に着色剤を必要とせず、カラー磁性トナーやカラー磁性インクが製造できる。また、このビーズは特徴ある再帰顔料を提供する。

請 求 の 範 囲

1. 3種類の顔料がそれぞれ光の3原色（レッド、グリーン、ブルー）の色を有する顔料粉体であり、これら3色の顔料粉体を混合した際に、それぞれの顔料粉体が加法混色されることを特徴とする加法性顔料粉体。
2. 光の3原色の顔料粒子が、それぞれ各色に応じた可視光の波長域のみを選択的に強く反射し、またこれら3原色の顔料粒子を適当な比率で混合することにより、所望の鮮やかな中間色を発色できることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の加法性顔料粉体。
3. 光の3原色のうち波長380nmから500nmのスペクトル領域に、光の反射率が80%以上のピークを有し、ピーク波長から両端に30～50nmの光の反射率が80%以上の反射域を有するブルーの色の加法性顔料粉体。
4. 光の3原色のうち波長500nmから575nmスペクトル領域の光の反射率が80%以上のピークを有し、ピーク波長から両端に30～50nmの光の反射率が80%以上の反射域を有するグリーンの色の加法性顔料粉体。
5. 光の3原色のうち波長575nmから750nmスペクトル領域の光の反射率が80%以上のピークを有し、ピーク波長から両端に30～50nmの光の反射率が80%以上の反射域を有するレッドの色の加法性顔料粉体。
6. 基体粒子の表面に多層膜を被覆された顔料であり、それぞれの隣り合う膜及び基体粒子の物質、並びにそれらの屈折率が異なっており、多層膜相互の膜の間の反射波あるいは透過波の干渉作用により発色していることを特徴とする請求の範囲第1～5項のいずれか1項に記載の加法性顔料粉体。

図 1

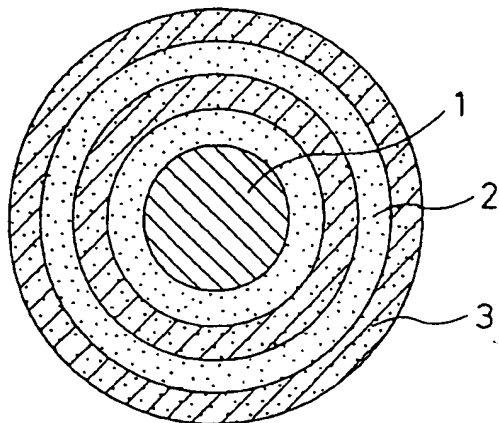


図 2

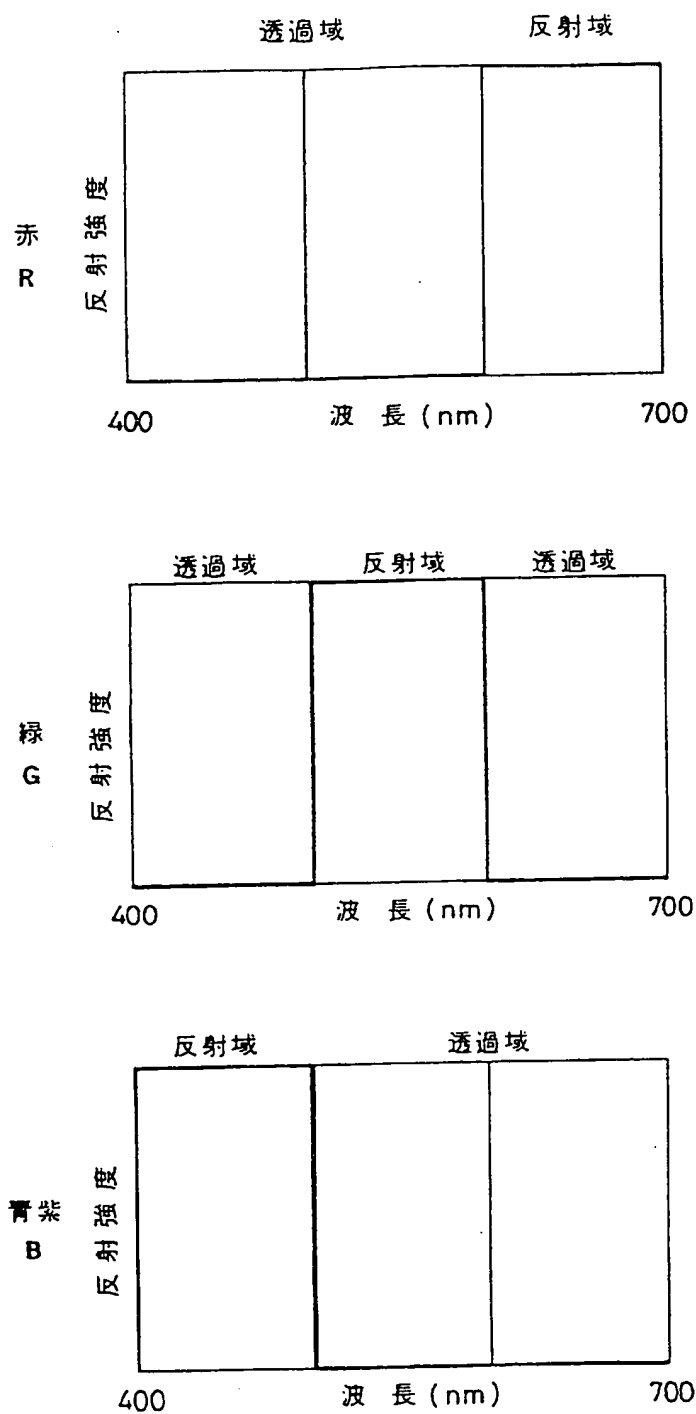


図 3

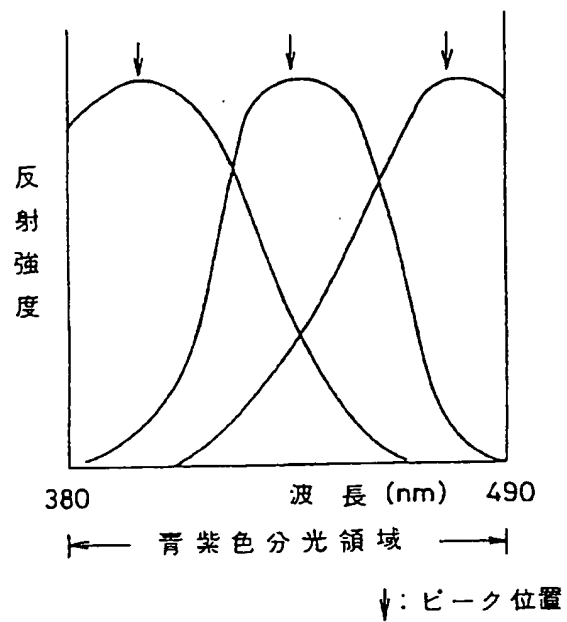


図 4

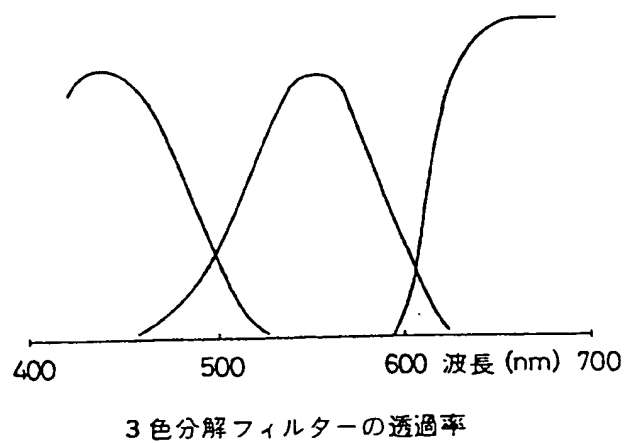


図 5

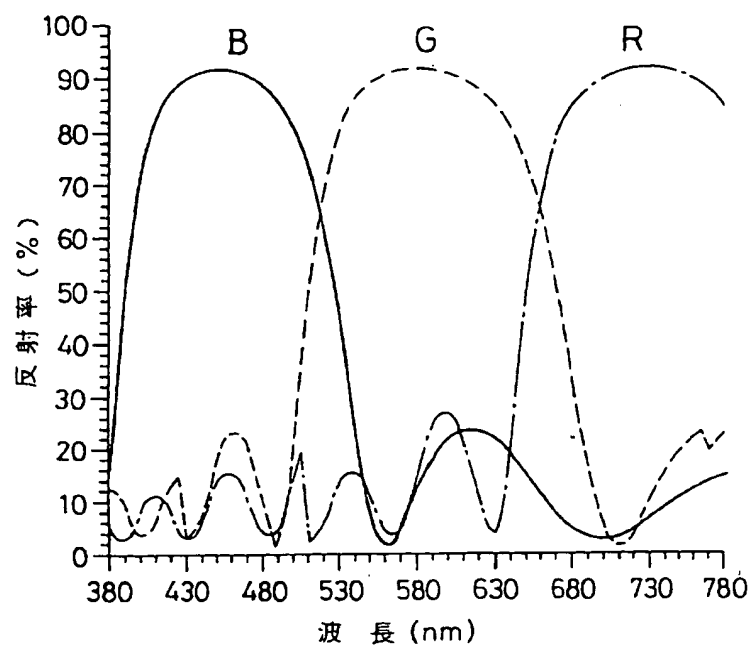
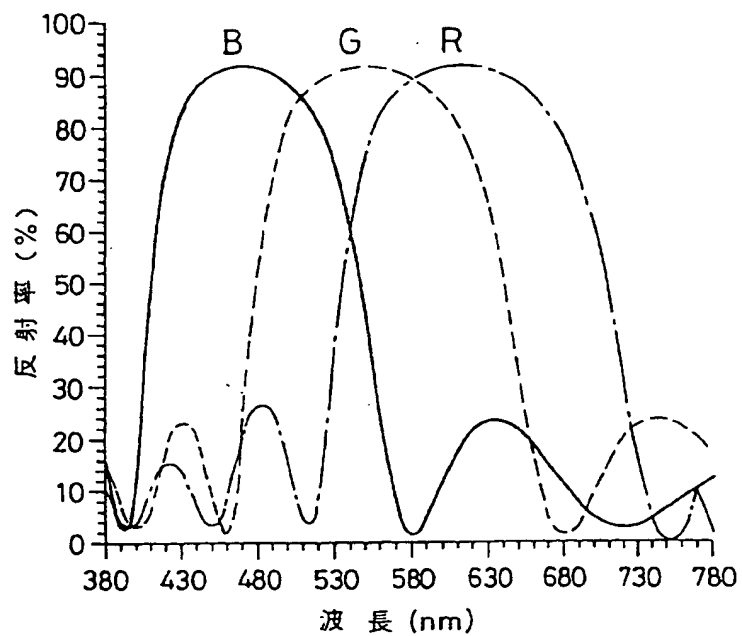


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ C09C1/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁶ C09C1/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996 Jitsuyo Shinan Keisai Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Koho 1996 - 1997 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-124981, A (Toyota Motor Corp.), May 14, 1990 (14. 05. 90), Claim; page 11, upper left column, lines 3 to 13 & EP, 351932, A1 & US, 4954175, A & US, 4976787, A & DE, 68909338, E & KR, 9202986, B1 & CA, 1329867, C	1 - 6
X	JP, 7-258025, A (Kira Keshohin K.K.), October 9, 1995 (09. 10. 95), Claim; page 8, left column, line 45 to right column, line 44 (Family: none)	1, 2
A	JP, 63-239461, A (Mitsubishi Electric Corp.), October 5, 1988 (05. 10. 88), Claim & EP, 287218, A1 & US, 4954413, A & DE, 3876272, G	1 - 6
P	JP, 9-11638, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), January 14, 1997 (14. 01. 97), Claim (Family: none)	1 - 6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search November 12, 1997 (12. 11. 97)		Date of mailing of the international search report November 26, 1997 (26. 11. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ C09C1/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ C09C1/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1997年 日本国実用新案掲載公報 1996-1997年 日本国登録実用新案公報 1994-1997年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 2-124981, A (トヨタ自動車株式会社) 14. 5月. 1990 (14. 05. 90) 特許請求の範囲, 第11頁, 左上欄, 3-13行&EP, 351932, A1&US, 4954175, A&US, 4976787, A&DE, 68909338, E&KR, 9202986, B1&CA, 1329867, C	1-6
X	JP, 7-258025, A (綺羅化粧品株式会社) 9. 10月. 1995 (09. 10. 95) 特許請求の範囲, 第8頁, 左欄, 第45行-第8頁, 右欄, 第44行 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP, 63-239461, A (三菱電機株式会社) 5. 10月. 1988 (05. 10. 88) 特許請求の範囲&EP, 287218, A1&US, 4954413, A&DE, 3876272, G	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 12. 11. 97		国際調査報告の発送日 26. 11. 97
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 宏樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3458

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P	J P, 9-11638, A (大日本印刷株式会社) 14. 1月. 1997 (14. 0 1. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1992年7月)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.